

PAT-NO: JP361173255A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61173255 A
TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY
PUBN-DATE: August 4, 1986

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MATSUMOTO, MASAKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
CANON INC
COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP60013425
APPL-DATE: January 29, 1985

INT-CL (IPC): G03G005/06, C09B023/14
US-CL-CURRENT: 548/455

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and superior durability during repeated use by forming a photosensitive layer contg. a specified compound as a photoconductive substance.

CONSTITUTION: This electrophotographic sensitive body has a photosensitive layer contg. a compound represented by formula I or II as a photoconductive substance. In accordance with an increase in the number (n) in the formula I or II, the performance of the compound as a binder is

enhanced, but the characteristics as a photoconductor are deteriorated, so the number (n) is preferably regulated to ≤ 30 . The number (n) is, however, required to be ≥ 1 because defects of a low molecular charge transferring substance are remarkably caused in case of $n=1$. It is preferable that a compound in which the number (n) is low is used in combination with a proper binder. A compound in which the number (n) is high may be used in combination with a known low molecular charge transferring substance. Such compounds may be mixed with a proper binder and a known low molecular charge transferring substance.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-173255

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和61年(1986)8月4日

G 03 G 5/06
C 09 B 23/14

7381-2H
6785-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 18 頁)

⑤4発明の名称 電子写真感光体

②特 願 昭60-13425

②出 願 昭60(1985)1月29日

⑦²発 明 者 松 本 正 和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑦出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑦④代理人 弁理士 山下 穰平

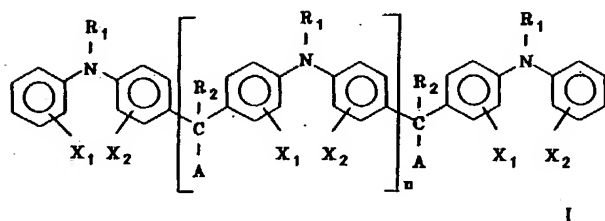
明細書

1. 発明の名称

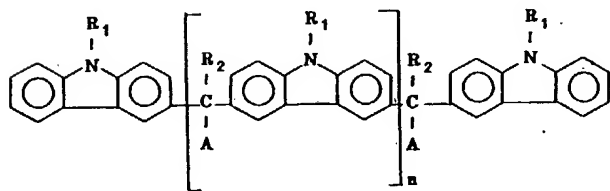
電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記的一般式Ⅰ又はⅡで示される化合物を光導電性物質として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体：



I



E

〔式中 R_1 は水素原子又は置換基を有してよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R_2 は水素原子又はアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ水素原子又はアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 A は $Ar_1-CH=CH-$ あるいは $Ar_1-CH=CH-Ar_2-$ (ここで Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ置換基を有してもよい芳香族環又は複素環を示す) を示し、 n は 1 以上の整数である〕。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える有機光導電体を有する電子写真感光体に関する。

〔從來技術〕

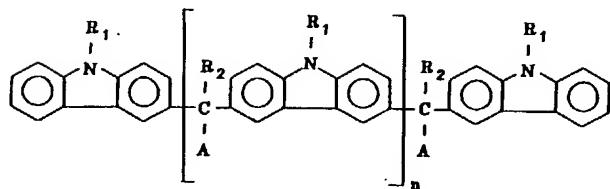
従来、電子写真感光体に用いられる光導電材料としてセレン硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。一方ポリビニルカルバゾールを始めとして多数の有機光導電性ポリマーが提案されてきたが、これらは未だ十分な

成膜性が得られておらず、また感度、耐久性及び環境変化による安定性の点で無機光導電性材料に比べ劣っている。またヒドラゾン化合物、トリアリールピラゾリン化合物、スチリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電性材料が提案されてきた。この様な低分子の有機光導電体は使用するバインダーを適当に選択することによって有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消することができたが、感度の点でまだ充分とはいえない。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。この様な電子写真感光体は、例えば米国特許第 3837851 号、同第 3871882 号公報などに開示されている。

しかし乍ら、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では感度は決して満足すべきものではなく、更に繰返し帯電及び

(3)



II

〔式中 R_1 は水素原子又は置換基を有してよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R_2 は水素原子又はアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ水素原子又はアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 A は $Ar_1-CH=CH-$ あるいは $Ar_1-CH=CH-Ar_2-$ (ここで Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ置換基を有してもよい芳香族環又は複素環を示す) を示し、 n は 1 以上の整数である〕が提供される。

一般式 I 及び II における R_1 の定義においてアルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチルなどでありアリール基はフェニル、ナフチルなどが例示され、アラルキル基はベンジル、フェネチル、

(5)

繰光を行なったさいに電位特性が劣化するという問題があり、特に繰返し回数が大きくなると明部電位と暗部電位の変動が大きく、低分子の有機光導電体の基本的欠陥となっている。

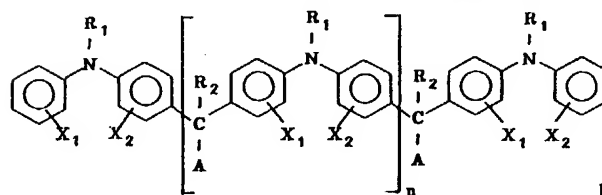
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は良好な感度を有しかつ繰返し使用に対する耐久性にすぐれた新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の別の目的は電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に従って、下記的一般式 I 又は II で示される化合物を光導電性物質として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体：



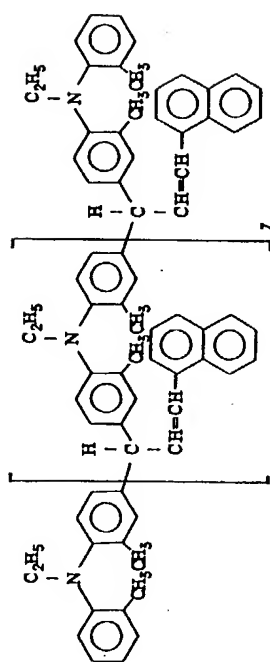
(4)

ナフチルメチルなどが例示される。上記アルキル基は例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基又はフッ素、塩素、臭素、沃素のハロゲン原子で置換されていてもよい。また上記アリール基、アラルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノなどのジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。 R_2 においてアルキル基は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルなどである。 X_1 及び X_2 においてアルキル基、アルコキシ基、アラルキル及びハロゲンはそれぞれ上記と同じものが例示される。また、 Ar_1 及び Ar_2 の定義において芳香族環はたとえばフェニル、ナフチルなどであり、複素環はピリジン、キノリンなどが例示され、更にこれら芳香族環及び複素環はアルコキシ基、ハロゲン、あるいはアルキル、アラルキル又はアリール基で置換されたアミノ基あるいは環状アミノ基などで置換されてもよい。

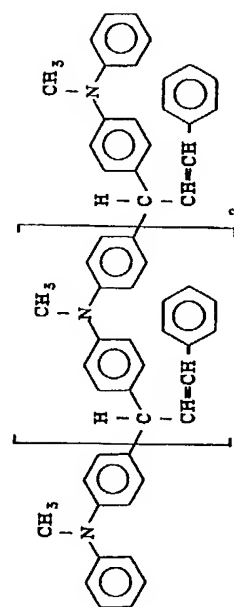
(6)

以下に一般式Ⅰ及びⅡで示す化合物についての
代表例を挙げる。

化合物例

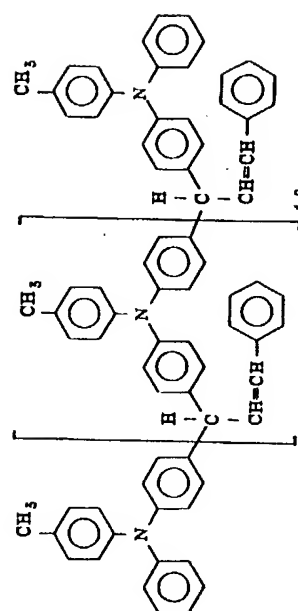


(7)



(1)

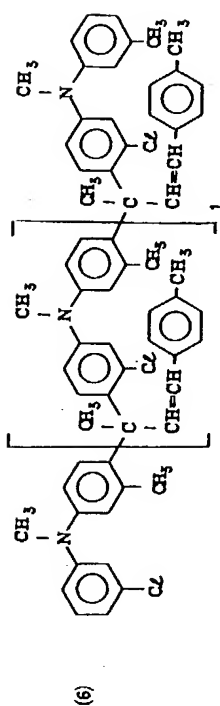
(8)



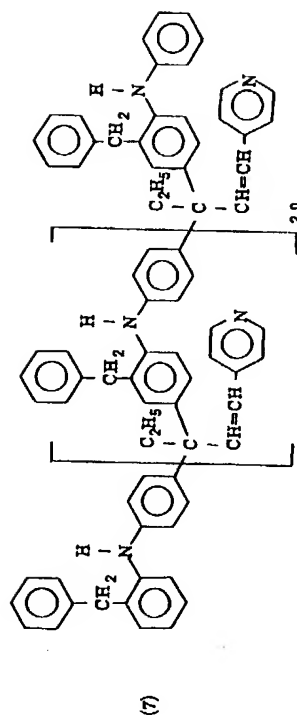
(3)

(10)

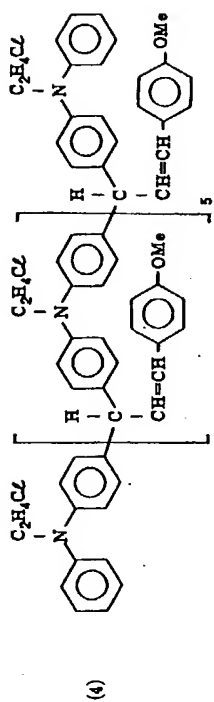
(9)



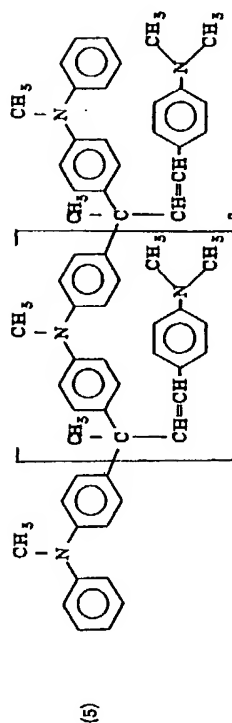
(13)



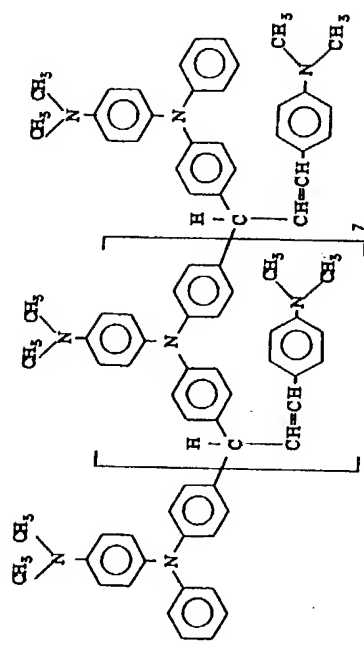
(14)



(11)

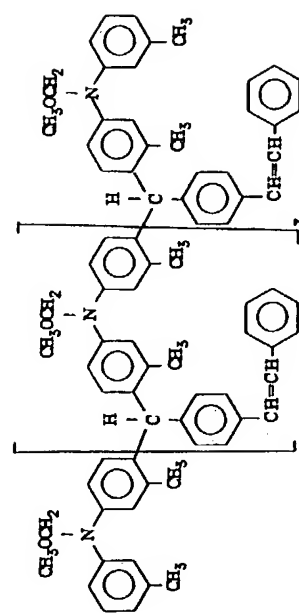


(12)



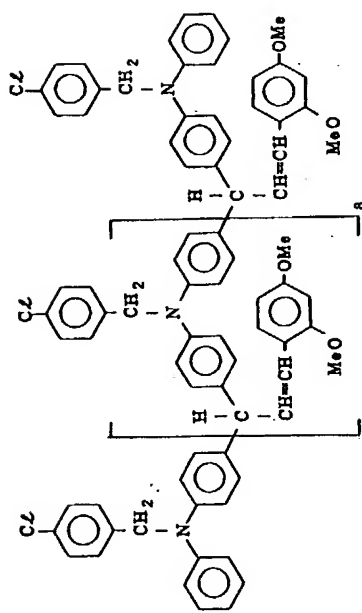
(17)

(17)



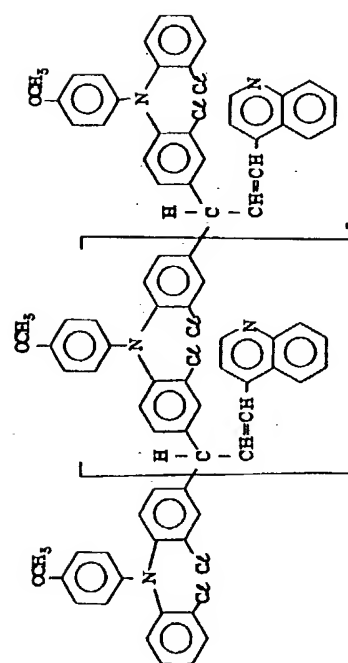
(18)

(18)



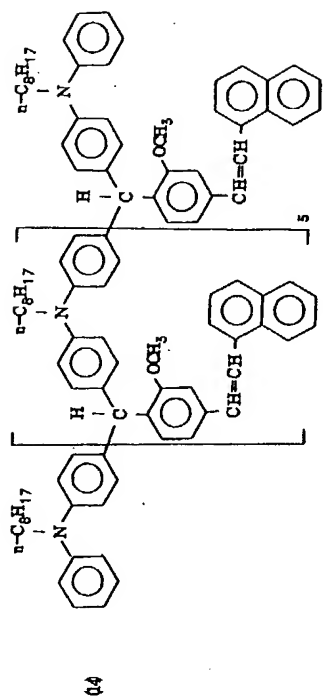
(15)

(15)

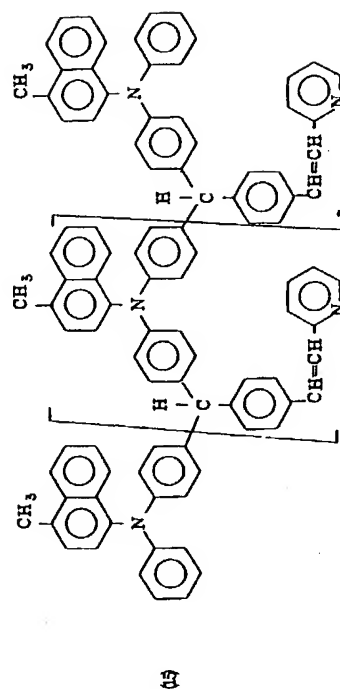


(16)

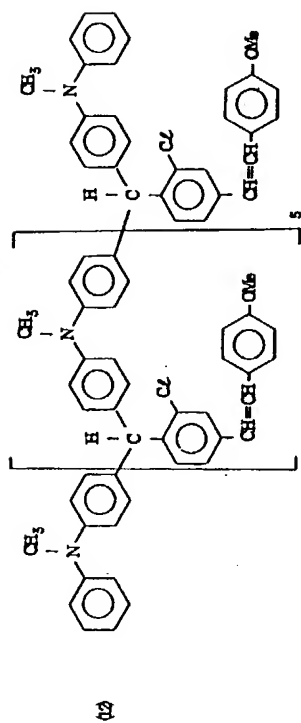
(16)



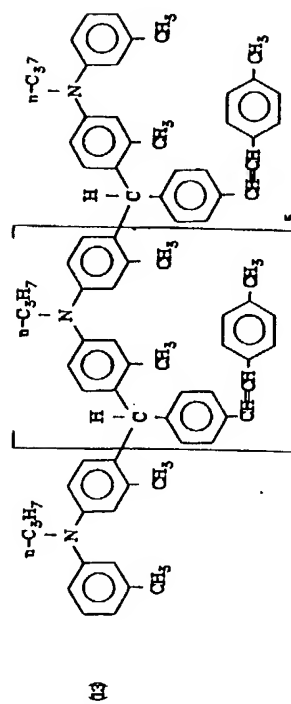
(21)



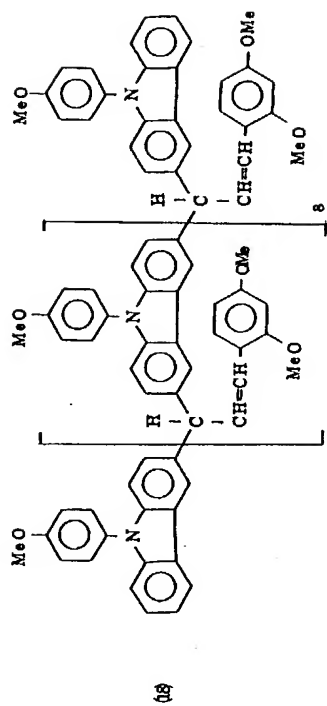
(22)



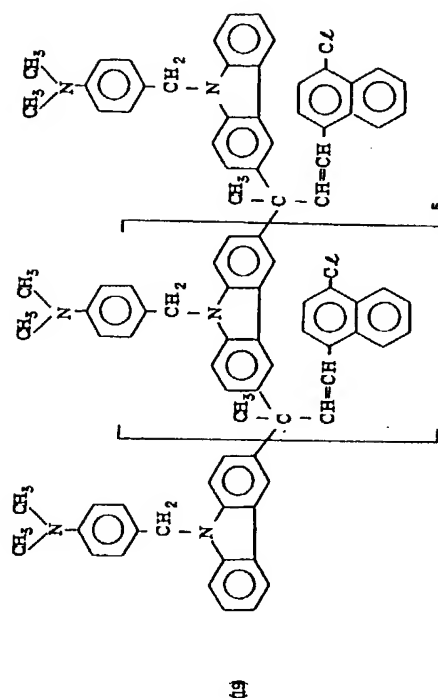
(19)



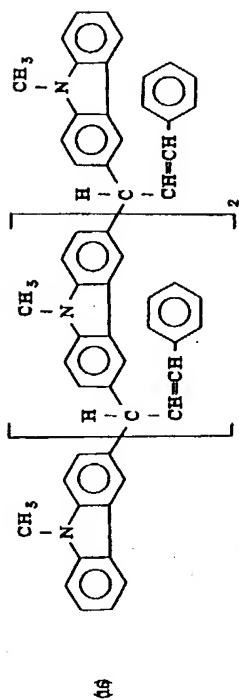
(20)



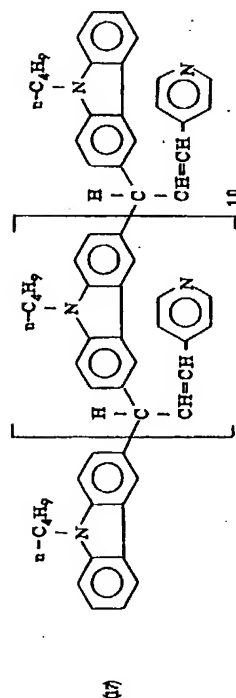
(25)



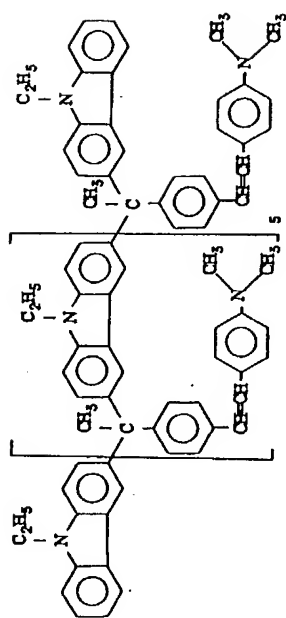
(26)



(23)

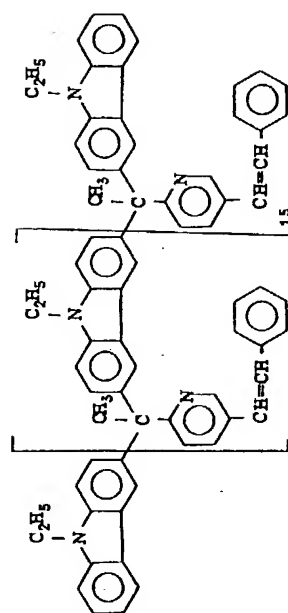


(24)



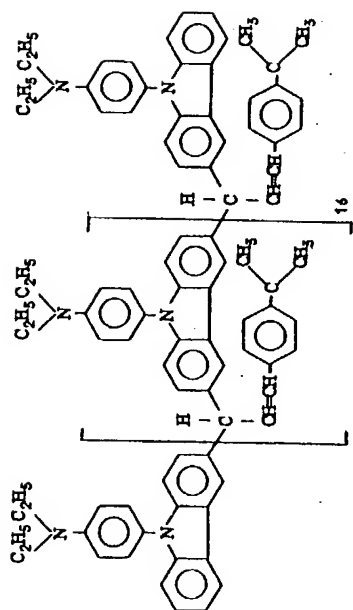
(29)

(29)



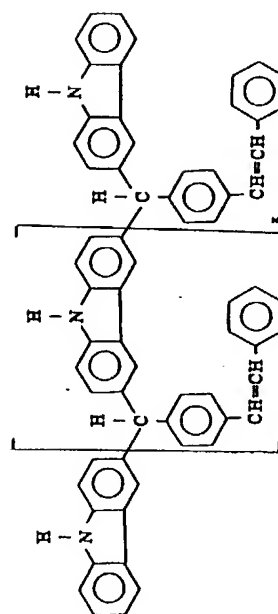
(30)

(30)



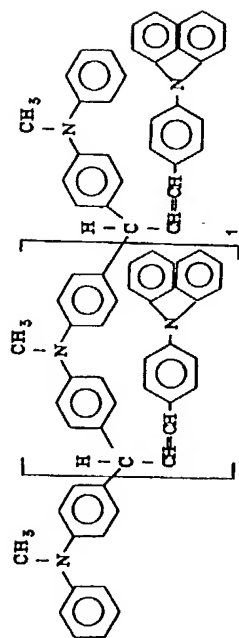
(27)

(27)



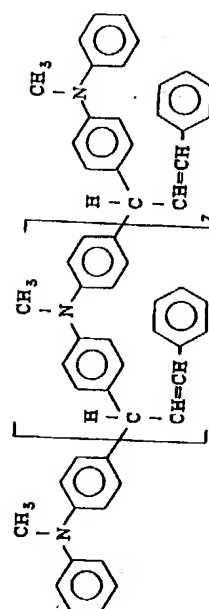
(28)

(28)



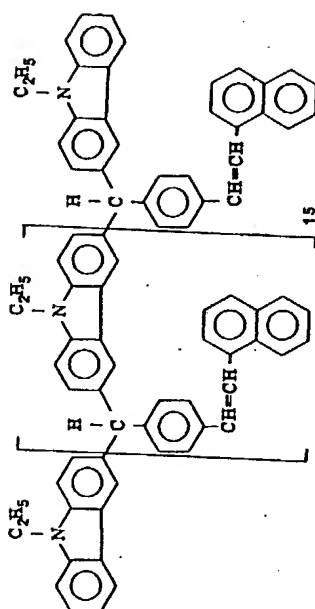
(33)

(33)



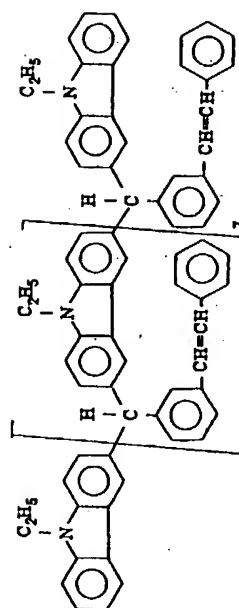
(34)

(34)



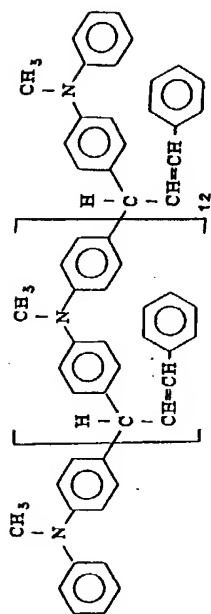
(31)

(31)



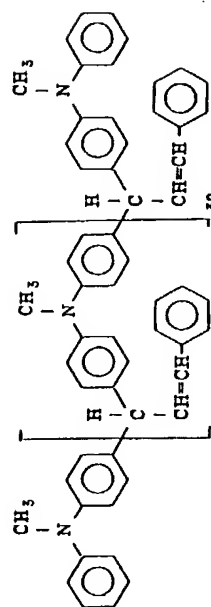
(32)

(32)



図

(35)



図

(36)

次に前記化合物の合成例を示す。

化合物(1), (27), (28), (29)の合成

N-メチルジフェニルアミン18.3g (0.1 mol)、濃塩酸7ml、エタノール40mlとシンナムアルデヒド9.9g (0.075 mol)を撹拌下に80℃で30時間加熱し、冷却後デカントして液相部分を除去、熱エタノールで十分洗浄して淡黄色塊状生成物を得た。真空乾燥後熱ベンゼンに溶解し、希力性ソーダ液で処理し、脱水後アルミナカラムにて展開、初期溶出分1.2ℓを濃縮して析出する粉末を熱エタノールで洗浄し目的物23.7gを得た。生成物の構造は、NMR測定からアミンベース対ベンズアルデヒドベースはモル比で約4対3と判明、即ちn数は2であることがわかった。

N-メチルジフェニルアミン量を15.4g (0.0844 mol) 14.8g (0.0808 mol)、14.2g (0.0774 mol)と変えて同様に処理することによりそれぞれ化合物(27), (28), (29)が合成された。ただし、(27)及び(28)は反応時間はそれぞれ60時間、100時間を要した。また(27), (28), (29)につい

(37)

てはn数の決定にNMRと共にGPCによる分子量測定と併用した。

他の化合物についても基本的には上記合成法に準じ、アルデヒド誘導体とジフェニルアミンの誘導体又はカルバゾール誘導体の縮合反応で合成された。n数のコントロールは仕込みモル比及び、加熱時間調整で達成される。

なお、上記合成法による生成物は高分子成分を含むことが多く必ずしもn数が単一ではないが、通常高分子成分は微量の為、そのまま使用する。n数が10以下であれば分取GPCにより高分子成分を除去し単一体とすることも可能であるが、単一体でも混合体でも有機感光体としての特性はほとんど差がない。

本発明の好ましい実施態様では、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体において前記一般式I及びIIの化合物を電荷輸送物質兼バインダーとして用いることができる。一般式I及びIIにおけるnの数が大である程化合物のバインダーとしての性能が高まるが、一方光導電性体

(38)

としての特性が低下するので、 n 数は30以下が好適である。但し n が0では低分子の電荷輸送物質の欠陥が強く現われるので n は1以上であることが必要である。本発明の更に好ましい実施態様として、 n 数の小さい化合物を適当なバインダーと共に用いること、 n 数の大きい化合物を既知の低分子の電荷輸送物質と共に用いること、また適当なバインダー、既知の低分子電荷輸送物質及び本発明による化合物を混合して用いることなどが挙げられる。

本発明による有機光導電体を感光層に用いることにより感光性成分となり得ないバインダーの量をなくすか、又は大巾に低減させることができるので、まづ高感度の達成が可能となり、また従来の低分子電荷輸送物質より安定性にすぐれているため帯電、露光の繰返しによる電位特性の劣化が少ないという特徴がある。

本発明による電荷輸送層は前記一般式Ⅰ及びⅡで示される化合物と必要に応じて既知のバインダー及び必要に応じて既知の低分子の電荷輸送物質

(39)

オレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質がある。

また正孔輸送性物質としては、ピレン、 N -メチル- N -フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、 N,N -ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、 N,N -ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、 N,N -ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、 P -ジエチルアミノベンズアルデヒド- N,N -ジフェニルヒドラジン、 P -ジエチルアミノベンズアルデヒド- N - α -ナフチル- N -フェニルヒドラジン、 P -ピロリジノベンズアルデヒド- N,N -ジフェニルヒドラジン、1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド- N,N -ジフェニルヒドラジン、 P -ジエチルアミノベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラジン等のヒドラジン類、2,5-ビス(P -ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オ

(41)

とを適当な溶剤に溶解又は分散させた塗工液を基体上に直接あるいは他の層を介して塗布し乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここで用いるバインダーとしては例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。

また低分子の他の電荷輸送物質としては電子輸送性物質として、クロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフル

(40)

キサジアゾール、1-フェニル-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシ-ピリジル(2)]-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(3)]-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レピジル(2)]-3-(P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(α -メチル- P -ジエチルアミノステリル)-5-(P -ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル

(42)

- 3 - (P-ジエチルアミノスチリル) - 4 - メチル - 5 - (P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、1-フェニル - 3 - (α -ベンジル-P-ジエチルアミノスチリル) - 5 - (P-ジエチルアミノフェニル) ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2 - (P-ジエチルアミノスチリル) - 6 - ジエチルアミノベンゾオキサゾール、2 - (P-ジエチルアミノフェニル) - 4 - (P-ジメチルアミノフェニル) - 5 - (2-クロロフェニル) オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2 - (P-ジエチルアミノスチリル) - 6 - ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類等が使用できる。

本発明になる一般式Ⅰ及びⅡの化合物を電荷輸
(43)

膜厚を厚くすることができない。一般的には、5ミクロン～30ミクロンであるが、好ましい範囲は8ミクロン～20ミクロンである。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用するバインダーの種類によって異なり、又は電荷発生層や後述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

(45)

送物質として用いる場合は、バインダーとの配合割合はバインダー100重量部当り、該化合物100～500重量部とすることが好ましい。また、該化合物をバインダーを兼ねて電荷輸送物質として用いる場合は、他の低分子の電荷輸送物質との配合割合は該化合物100重量部当り、他の低分子の電荷輸送物質を0～300重量部とすることが好ましい。この場合該化合物の η 数は7以上であると必要なバインダー性能が付与される。更に既知のバインダーも加えて3成分系として使用の場合はバインダーの割合は固形分の40%以下が好適である。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に
(44)

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、フレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、0-ターフェニル、P-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

本発明で用いる電荷発生層はアモルファスシリ

(46)

コン、セレン-ヒ素、セレン-テルル、硫化カドミウム、ビリリウム、チオビリリウム、アズレニウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビ

(47)

クロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は電荷輸送層の場合と同じ様な方法で行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために、薄膜層、例えば5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン～1ミクロンの膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

この様な電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体

(49)

ニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリ

(48)

が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アタリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、あるいは導電性粒子(例えば、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポ

(50)

リアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において電荷輸送物質が電子輸送性物質からなるときは、電荷輸送層表面を正に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した電子が電荷輸送層に注入され、そのあと表面に達して正電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。この様にしてできた静電潜像を負荷電性のトナーで現像すれば可視像が得られる。これを直接定着するか、あるいはトナー像を紙やプラスチックフィルム等に転写後、現像し定着することができる。

また、感光体上の静電潜像を転写紙の絶縁層上に転写後現像し、定着する方法もとれる。現像剤の種類や現像方法、定着方法は公知のものや公知の方法のいずれを採用しても良く、特定のものに

(51)

エステルアドヒージブ49,000(固形分20%)14g;トルエン35g;ジオキサン35gを混合し、ボールミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物(1)を7gとポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製の商品名(パンライトK-1300))7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が1.5ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口電機(株)製静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタチック方式で-5kVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5Luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減

(53)

限定されるものではない。

一方、電荷輸送物質が正孔輸送物質から成る場合、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後、露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を10万回以上行った時の明部電位と暗部電位の変動が小さい、高耐久性の電子写真感光体を与える利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例1

東洋インキ製造(株)製の β 型銅フタロシアニン(商品名Lionol Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次環流後、ろ過して精製した顔料7g;デュポン社製の「商品名:ポリ

(52)

衰させた時の電位(V_1)を $\frac{1}{2}$ に減衰するのに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体をキャノン(株)製PPC複写機NP-150Zの感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で100000枚複写を行ない、初期と100000枚複写後の明部電位(V_L)及び暗部電位(V_D)の変動を測定した。

また前記例示化合物(1)の代りにN,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾールを用いた外は実施例1と全く同様の操作により比較試料-1を作成、同様に測定した。この結果を次に示す。

(54)

表 - 1

	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ ($\Delta x \cdot \text{sec}$)	初 期		100000 枚 耐久後 (V)
				V_D	V_L	
実施例-1	-625	-605	3.3	-685	-70	-655
比較試料-1	-625	-600	4.7	-685	-90	-570
						-340

(55)

実施例 2 ~ 12

アルミニウム板上にカゼインのアミノア水溶液（カゼイン 1.2 g / 2.8 ml アミノア水 1 g を水 2.2 ml に溶解）をマイヤーバーで乾燥後の膜厚が 1.0 ミクロンとなるように塗布し、乾燥した。

次に市販のジスアゾ顔料クロロジアンブルー 5 g を積水化学工業（株）製のフチラル樹脂（商品名エスレック BM-2）3 g をメチルエチルケトン 90 ml に溶かした液に加え、アトライターで 2 時間分散した。この分散液を先に形成したカゼイン層の上に乾燥後の膜厚が 0.3 ミクロンとなるようにマイヤーバーで塗布し、50℃で 10 分乾燥して電荷発生層を形成した。

次に、例示化合物(2),(3),(7),(8),(9),(10),(11),(12),(13)及び(14)について、各 7 gr をモノクロルベンゼン 45 g に溶解し、実施例 1 と同様にマイヤーバー塗布により、前配電荷発生層上に膜厚 1.5 ミクロンの電荷輸送層を作成した。これら感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様に測定した。次にその結果を示す。

(56)

表 - 2

実施例	化合物名	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ ($\Delta x \cdot \text{sec}$)	初 期		100000 枚 耐久後 (V)
					V_D	V_L	
2	(2)	-635	-605	3.0	-675	-65	-610
3	(3)	-635	-615	4.3	-685	-80	-120
4	(7)	-635	-600	3.9	-675	-75	-610
5	(8)	-630	-615	5.1	-695	-95	-145
6	(9)	-625	-600	3.0	-675	-70	-600
7	(10)	-600	-585	2.9	-670	-65	-135
8	(11)	-590	-575	3.6	-665	-75	-630
9	(17)	-620	-605	4.1	-690	-90	-150
10	(18)	-615	-590	3.8	-680	-75	-615
11	(20)	-625	-600	3.1	-665	-70	-120
12	(25)	-620	-600	4.0	-670	-85	-590
							-130
							-600
							-140

(57)

実施例 13 ~ 30

実施例 2 において、クロロジアンブルーの代りに 4 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 2,6 - ジフェニルチアピリリウムパークロレートを用い、他は全く実施例 2 と同様にして 0.3 ミクロンの膜厚の電荷発生層を作成した。

次に例示化合物 (1), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13) 及び (14) の各 7 g を表 - 3 に示すような分量の P - ジエチルアミノベンズアルデヒド - N,N - ジフェニルヒドラゾン及びデュポン社製のポリエステル樹脂ポリエステルアドヒーズ 49000 と共にトルエン : ジオキサン (40 g : 40 g) 混合溶剤に溶解し、実施例 1 と同様な処方により前記電荷発生層上に 1.6 ミクロンの電荷輸送層を作成した。

これら感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 - 4 に示す。

表 - 3

実施例	化合物 名	CT 材 *1 (g)	バインダー (g)	バインダー含有率 *2
13	(4)	10	4	1.9
14	(5)	7	7	3.3
15	(6)	6	8	3.8
16	(7)	8	6	2.9
17	(8)	8	6	2.9
18	(9)	8	6	2.9
19	(10)	8	6	2.9
20	(11)	6	8	3.8
21	(12)	8	6	2.9
22	(13)	7	7	3.3
23	(14)	8	6	2.9
24	(1)	8	6	2.9
25	(2)	8	6	2.9
26	(1)	14	3	1.3
27	(1)	12	4	1.7
28	(1)	10	4	1.9
29	(1)	8	6	2.9
30	(1)	8	10	4.0
31	(1)	6	13	5.0

*1 P - ジエチルアミノベンズアルデヒド - N,N - ジフェニルヒドラゾン

*2 全固形分に対する割合

(58)

(59)

表 - 4

実施例	V ₀ (V)	V ₁ (V)	E _{1/2} (Lux-sec)	初期 V _D (V)	100000 枚耐久後 V _L (V)
13	-630	-610	2.1	-680	-610
14	-635	-615	2.8	-55	-115
15	-635	-620	4.4	-680	-615
16	-610	-595	2.6	-60	-115
17	-635	-615	3.6	-690	-625
18	-630	-610	3.7	-90	-145
19	-610	-590	3.8	-680	-620
20	-640	-625	3.7	-60	-115
21	-630	-605	3.7	-700	-630
22	-640	-615	4.6	-75	-125
23	-635	-615	3.6	-700	-620
24	-635	-615	3.8	-85	-140
25	-630	-615	4.1	-690	-625
				-75	-135
				-685	-615
				-75	-135
				-690	-620
				-80	-135

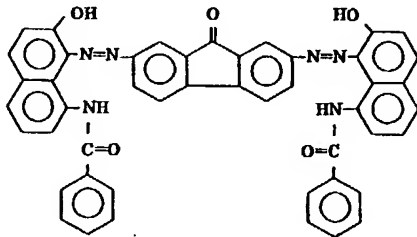
表 4 (続)

実施例	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{s}^{-1/2}$)	初期 (V)	100000 枚 耐久後 (V)
26	-640	-625	1.7	V_D -690	-620
27	-635	-615	2.0	V_L -45	-100
28	-630	-620	2.3	V_D -690	-630
29	-630	-615	3.6	V_L -50	-100
30	-635	-625	4.6	V_D -685	-625
31	-640	-625	7.0	V_L -55	-105
				V_D -685	-625
				V_L -70	-130
				V_D -690	-625
				V_L -85	-150
				V_D -695	-585
				V_L -110	-290

(61)

実施例 32 ~ 36

実施例 - 2 で用いたクロロジアンブルーの代わりに下記構造のジスアゾ顔料を用いて、0.3 ミクロンの電荷発生層を作成した。



その電荷発生層の上に、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン 5 g とポリ-4,4'-ジオキシジフエニル-2,2'-プロパンカーボネート (分子量 300,000) 5 g 及び、例示化合物 (1), (2), (3), (4) の各 5 g をそれぞれテトラヒドロフラン 80 ml に溶解して塗布液を作成した。

一方、比較試料として例示化合物 (1) と同じ構造で α 数が 0 のものを予め合成しておき、上記と同様に塗布液を作成した。これら塗布液は乾燥

(62)

後の塗工量が 1.0 g/m^2 となる様に塗布し乾燥した。

こうして作成した電子写真感光体を実施例 1 と同様の方法で帯電測定を行なった。この時、帯電極性は \oplus となるように静電複写紙試験装置は設定を変え、また、NP-150Z は改造を加えた。この結果を第 5 表に示す。

(63)

表 - 5

実施例	化合物名	n 数	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	初 期	100000 枚 耐久後 (V)
本発明外	—	0	+610	+590	3.4	V_D V_L	+570 +290
32	(26)	1	+610	+600	3.2	V_D V_L	+610 +120
33	(1)	2	+620	+605	3.5	V_D V_L	+620 +125
34	(27)	7	+625	+615	3.8	V_D V_L	+625 +130
35	(28)	12	+635	+620	4.4	V_D V_L	+620 +140
36	(29)	30	+630	+615	5.0	V_D V_L	+635 +145

(64)

V_0 : - 6 1 0 ヴルト
 V_1 : - 5 9 5 ヴルト
 $E_{1/2}$: 3.9 Lux·sec

初 期

V_D : - 7 0 5 ヴルト
 V_L : - 7 0 ヴルト

100000 枚耐久後

V_D : - 6 6 5 ヴルト
 V_L : - 1 1 0 ヴルト

代理人 弁理士 山 下 平

(65)

実施例 37

4 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 2,6 - ジフェニルチアピリリウムパークロレート 3 g とポリ (4,4' - イソプロピリデンジフェニレンカーボネート) 3 g をジクロルメタン 200 ml に十分に溶解した後、トルエン 100 ml を加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を分別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液に n - ヘキサン 100 ml を加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

上記共晶錯体 5 g と例示化合物 (例) の 5 g をポリエステル (ポリエステルアドヒージブ 49000 : デュポン社製) のテトラヒドロフラン液 150 ml に加えて、十分に混合攪拌した。この液をアルミニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が 15 μ となる様に塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

(65)